

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/042427 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 26/00 [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県 神戸市中央区 北本町通 1 丁目 1 番 2 8 号 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11874
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 海野 茂 (UMINO, Shigeru) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県 千葉市中央区 川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内 Chiba (JP). 尾形 浩行 (OGATA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県 千葉市中央区 川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内 Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-348598 2001 年 11 月 14 日 (14.11.2001) JP (74) 代理人: 渡辺 望穂, 外 (WATANABE, Mochitoshi et al.); 〒101-0032 東京都 千代田区 岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川トナカイビル 3 階 Tokyo (JP).  
特願 2001-348886 2001 年 11 月 14 日 (14.11.2001) JP  
特願 2002-325087 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002) JP  
特願 2002-325088 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002) JP (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, MX, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL).

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-TREATED METAL SHEET AND SURFACE-TREATING AGENT

(54) 発明の名称: 表面処理金属板および表面処理剤

(57) Abstract: A surface-treated metal sheet characterized by comprising a metal sheet and formed on at least one side thereof an organic coating film comprising an epoxy resin, a glycoluril resin, and a metal compound (other than chromium compounds) or a surface-treated metal sheet characterized by comprising a metal sheet, an interlayer comprising a metal (other than chromium) formed on at least one side of the metal sheet, and an organic coating film comprising an epoxy resin and a glycoluril resin and formed on the interlayer; and a surface-treating agent comprising an epoxy resin, a glycoluril resin, and a metal compound (other than chromium compounds).

(57) 要約:

金属板の少なくとも片面に、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物（ただしクロム化合物を除く）を含有する有機皮膜を有することを特徴とする表面処理金属板、または、金属板の少なくとも片面に、金属（ただしクロムを除く）を含有する中間層を有し、該中間層の上に、エポキシ樹脂およびグリコールウリル樹脂を含有する有機皮膜を有することを特徴とする表面処理金属板、および、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物（ただしクロム化合物を除く）を含有する表面処理剤。

WO 03/042427 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 表面処理金属板および表面処理剤

## 5 技術分野

本発明は表面処理金属板、より詳しくは、耐食性および湿潤密着性に優れた有機皮膜を有する表面処理金属板、または、導電性、耐食性および湿潤密着性に優れた有機皮膜を有する表面処理金属板、特に表面処理亜鉛系めっき鋼板、および該有機皮膜の形成に好適な表面処理剤に関する。

10

## 背景技術

従来より亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミめっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板は家電、自動車、建築の分野で広く使用されている。これらの鋼板は、鋼板の耐食性向上のために、めっきの上にクロメート被覆処理を施して、もしくはクロメート被覆処理を施した上にさらに有機皮膜を施して使用されている。クロメート皮

膜は約0.01  $\mu\text{m}$ の非常に薄い膜厚であるが、いわゆる自己修復機能を有するために耐食性に優れ、かつ非常に薄いために優れた導電性を有する。またその上層に有機皮膜を施す場合、有機皮膜との密着性が良好である。

しかし、クロメート皮膜は耐食性、導電性や塗装密着性に優れているものの、6価クロムを含有するので、クロメート被覆処理工程において水質汚染防止法に規定される特別な排水処理を行う必要があり、コストアップになる欠点を有していた。このため、鋼板、特に亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、

クロムを用いない表面処理技術が求められ、例えば、下記のように数多く提案されている。

① (a) 少なくとも4個のフッ素原子と、Ti、Zrなどの少なくとも1個の元素とからなる陰イオン成分（例えば、 $(\text{TiF}_6)^{2-}$ ）で示されるフルオロチタン酸）、(b) Co、Mgなどの陽イオン成分、(c) pH調節のための遊離酸および(d) 有機樹脂を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理方法（例えば、特開平5-195244号公報）。

② (a) 水酸基含有有機樹脂、(b) リン酸、および(c) Cu、Coなどの金属のリン酸塩を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理方法（例えば、特開平9-241856号公報）。

③ (a) ポリヒドロキシアーテルセグメントと不飽和単量体の共重合体セグメントを有する樹脂、(b) リン酸および(c) Cu、Coなどの金属のリン酸系化合物を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理剤（例えば、特開平11-50010号公報）。

④ (a) Mn、Coなどの2価以上の金属イオン、(b) フルオロ酸、リン酸などの酸、(c) シランカップリング剤および(d) 重合単位を2~50の平均重合度で含む水溶性重合体を水性媒体に溶解した水溶性表面処理剤（例えば、特開平11-106945号公報）。

⑤ (a) チオカルボニル基含有化合物、(b) リン酸イオンおよび(c) 水分散性シリカを含有する水性防錆コーティング剤を亜鉛被覆鋼にコーティングする方法（例えば、特開平11-29724号公報）。

前記①~④の方法において、金属板に十分な付着量の表面処理剤（被覆

剤、コーティング剤)を被覆した場合、すなわち、十分な膜厚の皮膜を施した場合には、まずまずの耐食性が得られるが、例えば、金属板の凸部などの一部が露出するような皮膜が施されていたり、膜厚が薄過ぎる場合には、耐食性が極めて不十分であった。つまり、金属板上の皮膜に欠陥部や傷が入るとその部分から、

5 腐食が進行してしまうため耐食性が不十分であった。

また、前記⑤の方法におけるチオカルボニル基含有化合物のような含イオウ化合物は、亜鉛などの金属表面に吸着しやすく、さらにチオールイオンは、リン酸イオンとの相乗作用により、コーティング時に活性な亜鉛表面のサイトに吸着されて防錆効果を発揮する。この表面処理方法で得られた亜鉛系めっき鋼板は、表

10 面を-NCS、-OCS基などのチオカルボニル基含有化合物を有する層により被覆されると高耐食性を有するが、皮膜の膜厚を薄くするとチオカルボニル基含有化合物で被覆されていない部分が出現し、発錆の原因になる。また、金属板上の皮膜に欠陥部や傷が入るとその部分から、腐食が進行してしまうため耐食性が不十分であった。

15 さらに、前記①～⑤の従来技術は、いずれも金属表面と表面処理剤が形成する皮膜とを界面で強固に付着させる発想に基づく技術である。微視的にとらえれば、金属表面と表面処理剤との密着が不完全なため、湿潤環境での密着性(湿潤密着性)には限界があった。すなわち、皮膜に損傷部があると、腐食環境下で発錆し、ここを起点として腐食が周囲に進行してしまう問題点があった。

20

#### 発明の開示

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、表面処理剤の被覆工程および得

られた表面処理亜鉛系めっき鋼板の使用の際に、水質汚染防止法に規定される特別な排水処理が不要で、従来の表面処理亜鉛系めっき鋼板が有する欠点を改良し、特に耐食性と湿潤密着性、さらには導電性に優れた有機皮膜を有する亜鉛系めっき鋼板を始めとする各種の有機皮膜を有する金属板を提供することを目的とし、さらに該有機皮膜の形成に好適な表面処理剤を提供することを目的とするものである。

したがって、本発明は、金属板の少なくとも片面に、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物（ただしクロム化合物を除く）を含有する有機皮膜を有することを特徴とする表面処理金属板である。

10 また、本発明は、金属板の少なくとも片面に、金属（ただしクロムを除く）を含有する中間層を有し、該中間層の上に、エポキシ樹脂およびグリコールウリル樹脂を含有する有機皮膜を有することを特徴とする表面処理金属板である。

また、本発明は、金属板の少なくとも片面に、金属（ただしクロムを除く）を含有する中間層を有し、該中間層の上に、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物（ただしクロム化合物を除く）を含有する有機皮膜を有することを特徴とする表面処理金属板である。

本発明の表面処理金属板において、前記エポキシ樹脂はビスフェノール型エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂および一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

20 本発明の表面処理金属板において、前記有機皮膜はビスフェノール型エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜であることが好ましい。

また、本発明の表面処理金属板において、前記有機皮膜はビスフェノール型エポキシ樹脂、一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜であることが好ましい。

また、本発明の表面処理金属板において、前記有機皮膜はリン酸変性エポキシ樹脂、一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜であることが好ましい。

また、本発明の表面処理金属板において、前記有機皮膜はビスフェノール型エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂、一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜であることが好ましい。

本発明の表面処理金属板において、前記金属化合物がMg、MnおよびAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含み、かつ前記金属化合物がリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキソ酸塩およびホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物であることが好ましい。

本発明の表面処理金属板において、前記金属化合物がMg、Mn、VおよびAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属であることが好ましく、さらに該金属化合物がリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキソ酸塩およびホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物であることがより好ましい。

本発明の表面処理金属板において、前記金属化合物がMg、Mn、V、AlおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属であることが好ましく、

さらに該金属化合物がリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキシ酸塩およびホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物であることがより好ましい。

本発明の表面処理金属板において、前記金属化合物として、さらに、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Cu、Ca、W、Mo、V、Ba、NaおよびKからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含み、かつリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキシ酸塩、ホウ酸塩、バナジン酸塩およびモリブデン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含むことが好ましい。

10 本発明の表面処理金属板において、前記金属はCu、W、Ca、Sr、Zr、Nb、Y、Ti、Ni、Na、KおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属であることが好ましい。

本発明の表面処理金属板において、前記有機皮膜がさらに撥水剤を含有することが好ましい。

15 本発明は、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有することを特徴とする表面処理剤である。

本発明の表面処理剤において、前記エポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂および一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種を含有することが好ましい。

20 また、本発明の表面処理剤において、前記金属化合物がMg、MnおよびAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物であり、かつ前記金属化合物がリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキシ酸塩およ



びホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物であることが好ましい。

また、本発明の表面処理剤において、前記金属化合物として、さらに、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Cu、Ca、W、Mo、V、  
5 Ba、NaおよびKからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含み、かつリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキソ酸塩、ホウ酸塩、バナジン酸塩およびモリブデン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含むことが好ましい。

また、本発明の表面処理剤はさらに撥水剤を含有することが好ましい。

10 また、本発明の表面処理剤は金属板用として好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の表面処理亜鉛めっき鋼板のGDSによる各層成分の含有量を示す図である。

15

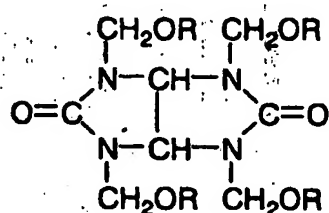
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の表面処理金属板の基板となる金属板には、特に制限はなく、例えば、電気亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛-ニッケルめっき鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミ（Zn-5%Al）熔融めっき鋼板、亜鉛-アルミ（Zn-55  
20 %Al）熔融めっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板、熱延鋼板、冷延鋼板、ステンレス鋼板、銅めっき鋼板、アルミニウム板、熔融スズ-亜鉛（Sn-10%Zn）めっき鋼板、熔融アルミめっき鋼板、ターン（Pb-10%Sn）めっき

鋼板などが挙げられる。好ましいのは、亜鉛系めっき鋼板であり、特に好ましいのは電気亜鉛めっき鋼板である。

本発明の有機皮膜の一つは、金属板の表面に形成された最表面層であるエポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜である。

5 グリコールウリル樹脂は、下記構造式で示される。



(式中、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基であり、nは0または1～2の整数である。)

また、本発明の有機皮膜の他の一つは、中間層の上に形成された最表面層であり、エポキシ樹脂およびグリコールウリル樹脂を含有する有機皮膜またはエポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜である。この有機皮膜は、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物により形成された硬化有機皮膜、またはエポキシ樹脂およびグリコールウリル樹脂により形成された硬化有機皮膜であり、基板である金属板または該金属板上の後述する中間層に強固に密着している。本発明において、硬化は完全硬化、半硬化または部分硬化を言う。

有機皮膜の膜厚は、中間層がない場合は0.1～5  $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、0.5～2.0  $\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、0.7～1.5  $\mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。厚さが5  $\mu\text{m}$ を超えると、耐食性の向上効果はあるものの、厳

しい加工を受ける際に有機皮膜がパウダリングする場合がある。一方厚さが  
0.1  $\mu\text{m}$ 未満であると、耐食性の向上効果が小さくなる傾向がある。

有機皮膜の膜厚は、中間層がある場合は0.5～4.0  $\mu\text{m}$ であるのが好まし  
く、1.0～3.0  $\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。厚さが4.0  $\mu\text{m}$ を超え  
5ると、耐食性の向上効果はあるものの、厳しい加工を受ける際に有機皮膜がパウ  
ダリングする場合がある。一方、厚さが0.5  $\mu\text{m}$ 未満であると、耐食性の向上  
効果が小さくなる傾向がある。

本発明の有機皮膜は、湿潤密着性に優れ、さらに耐食性にも優れるが、これは  
エポキシ樹脂がグリコールウリル樹脂により硬化されることにより達成される。

10すなわち、グリコールウリル樹脂の柔軟な構造が、形成された硬化皮膜の硬く脆  
い構造に強靱性を付与することにより達成される。また、硬化皮膜のグリコール  
ウリル構造によって、中間層、場合によって金属板との密着性も増す。これによ  
り、有機皮膜への環境中の塩素イオンなどの腐食因子の侵入濃化の抑止力が増す  
とともに、有機皮膜または中間層と金属板との界面への毛細管現象による腐食因  
15子の侵入抑止力も増すため耐食性が改善される。さらに金属化合物の存在が、耐  
食性の向上を増大させる。

本発明の中間層は、金属板に金属化合物の他にエポキシ樹脂およびグリコール  
ウリル樹脂を含有する表面処理剤を塗布するか、または金属化合物を含有する水  
溶液を塗布後、エポキシ樹脂およびグリコールウリル樹脂を含有する表面処理剤  
20を塗布することにより形成された有機皮膜の下層に存在し、金属板に強固に密着  
した耐食性と導電性を有する薄膜である。該中間層は金属を主成分とし、樹脂と  
してエポキシ樹脂およびグリコールウリル樹脂を含有していてもよい。

中間層の存在は、例えば、亜鉛系めっき鋼板上に金属化合物を含有する表面処理剤または水溶液を塗布し、鋼板上に皮膜が形成されたサンプルを、GDS（グロー放電光分光法）により測定し、確認した。測定には理学（株）製RF-GDS3860（アノード径4mmφ、電力20W、Arガス流量300cc/min）を用いた。測定結果を、横軸にスパッタリング時間、縦軸に発光強度（V）として、図1に示した。図1において、スパッタリング時間が0秒の時、測定サンプルの皮膜最表面を指し、該時間の経過に伴い中間層の内部が表示される。皮膜中の元素の分布から、CやNの含有量が多く、金属の含有量が少ない層、PのほかZn、Mnの金属の含有量が多い層、Znの含有量が多く、Cの含有量が少ない層の3層の存在が認められる。該3層を、亜鉛系めっき鋼板の最表面に近い方から、それぞれ、有機皮膜、中間層およびめっき層と命名した。図1から鉄換算のスパッタリング速度を基に、中間層の膜厚を求めることができる。

中間層の膜厚は、表面処理剤の塗布条件や表面処理剤に含まれる金属の種類などにより変化するが、50～500nmであり、好ましくは100～200nmである。50nm～500nmであると金属板への被覆効果が発現し、耐食性の向上が確認される。500nmを超える膜厚は経済的に得策でない。

グリコールウリル樹脂によるエポキシ樹脂の硬化は、下記の機構によるものと推定される。

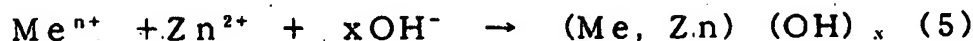
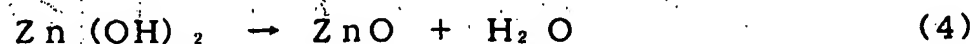
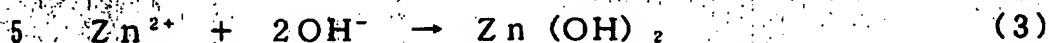
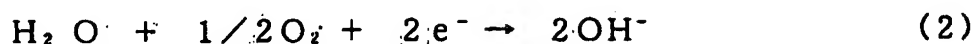
- (a) ビスフェノール型エポキシ樹脂、(b) リン酸変性エポキシ樹脂および  
(c) 一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種のエポキシ樹脂各々が有するエポキシ基と水酸基〔(b) リン酸変性エポキシ樹脂の場合、リン原子に結合した水酸基〕とが互いに付加して高分子化される

際に生成した水酸基、およびエポキシ樹脂中に存在していた水酸基が、表面処理剤を150～240℃近辺の温度で焼付けする際に、グリコールウリル樹脂の水酸基（メチロール基、アルキルメチロール基など）と脱水（脱アルコール）縮合して、エポキシ樹脂が硬化される。硬化されたエポキシ樹脂のグリコールウリル構造および水酸基構造が、金属板の素地との強固な湿潤密着性に寄与し、優れた耐食性を発現するものと推定される。

金属化合物の存在による耐食性の作用効果については、詳細は不明であるが、亜鉛めっき鋼板の場合は、次のように推定される。一般にめっき表層は時間の経過により酸化され酸化物で覆われるため、表面処理剤の濡れや、これを焼き付け形成した有機皮膜の密着性が不十分となる。金属化合物を表面処理剤に添加することにより、金属化合物がめっき表層に強固に析出付着し、析出付着した金属化合物が酸化される前に、金属化合物の表層を有機皮膜が覆うことになる。つまり、めっき表層と有機皮膜との間にさらに酸化物ではない無機層を一層設けた皮膜構造に近似の状態となり、湿潤密着性が向上したものと推定される。また、本発明に使用される金属化合物は、めっき層の亜鉛の腐食生成物を安定化したり、緻密化する効果もあると考えられ、このことによっても耐食性の持続効果が上がるものと推定される。

すなわち、塩水噴霧環境下において、有機皮膜下の亜鉛めっき、特に有機皮膜損傷部から下記（１）のアノード反応および（２）のカソード反応によって、 $Zn^{2+}$ と $OH^-$ が溶出し、下記（３）の腐食生成物（ $Zn(OH)_2$ ）の形成反応および（４）の脱水反応によって導電性の $ZnO$ を生成する。結果として腐食が進行する。この際、皮膜損傷部（腐食部）に、金属イオン $Me^{n+}$ が存

在すると下記(5)の反応によって、MeとZnからなる安定な腐食生成物が形成され、耐食性が発揮される。



また、本発明の中間層に含有された金属の耐食性に及ぼす作用効果は明らかでないが、下記のように推察される。

- 10 表面処理剤に含有される有機皮膜成分のエポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂に優先して、中間層となる解離金属イオンが金属板の金属イオンとイオン結合して強固な密着状態を形成し、耐食性の向上に寄与するものと推察される。該中間層の存在により、有機皮膜の膜厚をより薄くすることができるので、金属板の耐食性が向上するだけでなく、導電性もまた増大させることができる。

- 15 本発明に使用されるエポキシ樹脂は、(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂、(b)リン酸変性エポキシ樹脂および(c)一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種であるのが好ましい。

- (a)ビスフェノール型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が500～5000のビスフェノール型エポキシ樹脂であるのが好ましく、900～4000であるのがさらに好ましい。エポキシ当量が500未満であると、グリコールウリル樹脂との反応率が上がらず、所望の硬化皮膜が得られず、耐食性が低下するおそれがある。逆にエキシ当量が5000を超えると、エポキシ基が反応しにくくなり、
- 20

所望の硬化皮膜が得られず、耐食性が劣化するおそれがある。

(b) リン酸変性エポキシ樹脂は、エポキシ当量が500以下のビスフェノール型エポキシ樹脂にリン酸化合物を反応させて得られたものが好ましい。エポキシ当量が500を超えると、得られる(b)リン酸変性エポキシ樹脂のP-OH基の含有量が少なくなるため、所望の硬化皮膜が得られないおそれがある。

リン酸化合物は、リン原子に結合する水酸基を2個以上有するリン酸類であり、五酸化二リンを水和して得られる酸を総称したものである。具体的には、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸などが挙げられるが、好ましいのはオルトリン酸である。また、モノメチルリン酸、モノオクチルリン酸、モノフェニルリン酸などのリン酸モノエステルを使用することもできる。

また、(b)リン酸変性エポキシ樹脂は、アミン化合物で中和することによってより安定な水性樹脂組成物を生成するので、その使用が好ましい。アミン化合物としては、例えば、アシモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミン、ジメチルエタノールアミンなどのアルキルアルカノールアミンなどが挙げられる。

(b) リン酸変性エポキシ樹脂は、リン酸基当量が150~1000、好ましくは300~800である。リン酸基当量とは、平均分子量を1分子当たりのリン酸基数で除した値である。リン酸基当量が150~1000であると、充分硬化し、リン酸基による効果が充分発揮される。

(c) 一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂は、エポキシ当量が好ましく

は500~5000、より好ましくは900~4000のビスフェノール型エポキシ樹脂を、一級アミン、二級アミン、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、またはカルボン酸化合物などと反応させて得たエポキシポリオール樹脂であるのが好ましい。

- 5 (c) 一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は好ましくは550~40000、より好ましくは600~25000である。エポキシ当量が550~40000であると、グリコールウリル樹脂との反応のために必要なエポキシ樹脂の一級水酸基の量が確保される。

前記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などであり、さらにはそれらの二級水酸基をポリイソシアネートなどで架橋したものでもよい。

- (c) 一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を製造する際に使用される一級アミンまたは二級アミンとしては、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルアミノプロピルエタノールアミンまたはジブチルアミン、ジオク
- 15 チルアミンなどのジアルキルアミンなどのアルカノールアミンが挙げられる。中でも、ジエタノールアミンなどを用いて得られる一級水酸基を有するエポキシポリオール樹脂は低温でも硬化が可能となるため好ましい。

- 一級アミン、二級アミン、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸またはカルボン酸化合物などのビスフェノール型エポキシ樹脂
- 20 に対する当量比率は、生成される(c) 一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂のエポキシ当量を好ましくは600~25000に維持できるように決定され



るが、通常はエポキシ基1当量に対して0.1～0.9当量、好ましくは0.2～0.8当量である。

本発明には、(b)リン酸変性エポキシ樹脂を用いることが好ましい。(b)リン酸変性エポキシ樹脂にはリン原子に結合した水酸基が存在し、これがエポキシ基と反応し、エポキシ樹脂の高分子化を進め、高分子化したエポキシ樹脂が、グリコールウリル樹脂により硬化され、優れた耐食性が得られるからである。さらに好ましいのは、(b)リン酸変性エポキシ樹脂および(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂、または(b)リン酸変性エポキシ樹脂および(c)一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を用いる場合である。

10 (c)一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を含有すると、(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂および/または(b)リン酸変性エポキシ樹脂と高分子化した後に、より低温でグリコールウリル樹脂との脱水(脱アルコール)縮合が生じる。したがって、低温焼付けにより硬化を図る場合には、(c)一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を用いると有利である。

15 また、本発明の有機皮膜に、(c)一級水酸基を有するエポキシ樹脂が含有されると、有機皮膜の緻密性、空気遮断性が改善され、耐食性が向上することから、(c)一級水酸基を有するエポキシ樹脂を用いることがさらに好ましい。

本発明において、グリコールウリル樹脂は、グリコールウリルの1-, 3-, 20 4-, 6-のアミノ基の全部または一部にメチロール、ブチロールなどが付加した誘導体、メチル化、メチル/エチル化、ブチル化などのアルキルエーテル化誘導体、メチロールなどを介して縮合してなるオリゴマーおよびそれらのアルキル

誘導体を言う。好適なのはテトラメチロール化グリコールウリルとそのオリゴマーである。

本発明の有機皮膜を構成する金属化合物は、Mg、MnおよびAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物であることが好ましく、これらにさらに、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Cu、Ca、W、Mo、V、Ba、Na、NbおよびKからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物を併用することが好ましい。特に好ましいのはMg、MnおよびAlの金属化合物を併用する場合であり、これらにさらに、他の金属化合物、特にZn化合物を併用する場合である。

10. 前記Mg、MnおよびAlの金属化合物は、リン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキソ酸塩およびホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物であることが好ましい。より好ましいのはリン酸塩、硝酸塩、酢酸塩、オキソ酸塩およびホウ酸塩である。前記他の金属化合物は、リン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキソ酸塩、ホウ酸塩、バナジン酸塩およびモリブデン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物であることが好ましい。より好ましいのはリン酸塩、硝酸塩、酢酸塩、オキソ酸塩およびホウ酸塩である。

金属化合物は、皮膜全固形分に対し、質量換算で2/98~40/60の割合で含有される。2/98~40/60であると耐食性の発現効果が確認される。

20. 好ましいのは5/95~50/50、特に好ましいのは10/90~20/80である。

金属化合物を併用する場合の各化合物の質量比に特に制限はないが、例え

ばMg、MnおよびAlの金属化合物を併用する場合、 $Mg/Mn/Al = 1/1/1 \sim 5/5/1$ である。

本発明の中間層に含有される金属は、前記金属化合物に由来する金属であり、好ましいのはMg、Mn、VまたはAlの金属およびそれらの混合物であり、さらに、Mg、Mn、VまたはAlの金属以外の金属を併用する場合である。具体的には、Cu、W、Ca、Sr、Zr、Nb、Y、Ti、Ni、Na、KおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属である。特に好ましいのはMg、Mn、V、Alの金属とZnの金属を併用する場合である。

本発明の有機皮膜の樹脂組成比は、質量換算でエポキシ樹脂/グリコールウリル樹脂 =  $50/50 \sim 95/5$ 、好ましくは  $60/40 \sim 90/10$  である。  
 $50/50 \sim 95/5$  であると耐食性が発現する。

また、(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂と(b)リン酸変性エポキシ樹脂を併用する場合、 $(b)/(a) = 10/90 \sim 50/50$ 、好ましくは  $15/85 \sim 40/60$  である。 $10/90 \sim 50/50$  であると下地の金属板との密着性が得られ、耐食性が確保される。

(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂と(c)一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を併用する場合、 $(a)/(c) = 5/95 \sim 30/70$ 、好ましくは  $10/90 \sim 20/80$  である。 $5/95 \sim 30/70$  であるとグリコールウリル樹脂による硬化、脱水(脱アルコール)反応量が適当であり、耐食性が確保される。

(b)リン酸変性エポキシ樹脂と(c)一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を併用する場合、 $(b)/(c) = 5/95 \sim 40/60$ 、好ましくは  $7/93$

～20/80である。5/95～40/60であると、耐食性が確保される。

(a) ビスフェノール型エポキシ樹脂、(b) リン酸変性エポキシ樹脂と  
(c) 一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を用いる場合、(a)/(b)  
/(c) = 10/10/80～10/40/50、好ましくは10/20/70  
5 ～10/30/60である。10/10/80～10/40/50であると、耐  
食性が確保される。

本発明の有機皮膜は、皮膜自体が金属化合物を含有していることもあり、また  
有機皮膜が金属を含有する中間層の上に存在することもあり、耐食性に優れ  
るが、より耐食性の改善を図る場合には、強靱な皮膜を形成し得るウレタン樹脂  
10 を含有させると効果的である。すなわち、ウレタン樹脂の含有により、有機皮膜  
への腐食因子の侵入の抑止力が上がり、耐食性が改善される。その上、有機皮膜  
の密着性も改善される。

ウレタン樹脂としては、エーテル骨格またはさらにエーテル・エステル骨格を  
有する自己乳化型のアニオン性ウレタン樹脂が好適である。ウレタン樹脂は、表  
15 面処理剤の固形分に対して5～20質量%含有されるのが好ましい。

本発明の有機皮膜は、さらに撥水剤を含有することが好ましい。撥水剤は疎水  
性であるため、有機皮膜の表層に濃化する傾向がある。そのため、有機皮膜への  
腐食因子の侵入を表層で抑止し、耐食性を改善する。その上、湿潤密着性をも改  
善する。

20 撥水剤はフッ素樹脂、ポリエチレンワックス、ポリエチレンワックスで被覆し  
た樹脂などである。撥水剤は、表面処理剤の固形分に対して5～20質量%含有  
されるのが好ましい。

本発明の有機皮膜には、有機皮膜に添加して各種性能を付与、向上させることができる各種添加剤をさらに含有させることができる。例えば、シランカップリング剤などを含有させることができる。

本発明の有機皮膜は、有機皮膜に含有される各種成分を含有する表面処理剤を  
5 調製し、それを金属板に塗布し、硬化することにより形成される。表面処理剤は、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂、金属化合物および撥水剤、要すれば、さらにウレタン樹脂などを、水性溶媒に添加し、攪拌混合して調製された水性溶液または水性分散液である。必要に応じて、加熱し、ノニオン系乳化剤を使用して水性化し、調製してもよい。表面処理剤の濃度は、有機樹脂の安定性が確  
10 保される固形分範囲であればよく、固形分濃度として5～35質量%程度である。

前記表面処理剤の濃度は、金属化合物が溶解する範囲または樹脂の安定性が確保される固形分範囲であればよく、固形分濃度として5～35質量%程度である。金属化合物は固形分の5～60質量%であるのが好ましい。金属化合物を  
15 2種以上併用する場合は、各化合物を1～50質量%づつとするのが好ましい。5～60質量%であると耐食性が確保でき、溶接性が確保される。

本発明の有機皮膜は、金属板表面に、表面処理剤をロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの手段により接触させ、リンガー  
ロールで押圧し、乾燥して、焼付けすることにより、水性溶媒が揮発し、エポキシ樹脂の硬化が進行することにより形成される。金属板表面は、有機皮膜の形成  
20 前に、予め前処理してもよく、リン酸塩処理などの化成処理を施してもよい。

塗布量・付着量は前記した有機皮膜の膜厚の範囲内となるように調整するが、

化成処理層などを設けた場合の全皮膜の膜厚は0.1～5  $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

焼付けは、エポキシ樹脂として、(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂および/または(b)リン酸変性エポキシ樹脂のみを用いる場合には、200～240℃程度の比較的高温で実施される。一方、(c)一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を用いる場合、およびこれを他のエポキシ樹脂と併用する場合には、150～200℃程度の比較的低温で実施される。焼付け温度が下限値を下回る場合には、硬化がやや不十分であったり、有機皮膜中に溶媒が残存するので、やや耐食性に劣ることがある。また焼付け温度が上限値を上回る場合には、特に問題はないが、有機皮膜中の成分の部分的な分解による黄変が認められることがある。

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。

[実施例1～90、比較例1～4：中間層がない場合]

下記エポキシ樹脂(a)～(c)、グリコールウリル樹脂A～D、ベンゾグアナミン樹脂E～Fとメラミン樹脂G～H(以上2樹脂をアミノ樹脂と称する)、ウレタン樹脂A～G、金属化合物26種、および撥水剤A～Dを表1～8に記載した割合(全固形分100質量部に対する割合)で、水に添加し、常温で攪拌混合して水性表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を、下記金属板A～Nに、ロールコート塗装した。20秒で金属板温度が160℃、180℃、220℃となるように加熱して、膜厚が0.3～5  $\mu\text{m}$ の有機皮膜を形成させ、試験片を作製した。試験片の有機皮膜の特性を表9～12に示した。

金属板A～N；

- 板A； 電気亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn：20g/m<sup>2</sup>）
- 板B； 電気亜鉛－ニッケルめっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn＋Ni：  
20g/m<sup>2</sup>、Ni：12質量%）
- 板C； 溶融亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn：60g/m<sup>2</sup>）
- 5 板D； 合金化溶融亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn：60g/m<sup>2</sup>  
、Fe：10質量%）
- 板E； 亜鉛5%アルミニウムめっき鋼板（板厚：1.0mm、60g/m<sup>2</sup>  
、Al：5質量%）
- 板F； 亜鉛55%アルミニウムめっき鋼板（板厚：1.0mm、60  
10 g/m<sup>2</sup>、Al：55質量%）
- 板G； 熱延鋼板（板厚：1.2mm）
- 板H； 冷延鋼板（板厚：1.0mm）
- 板I； ステンレス鋼板 SUS430（板厚：1.0mm）
- 板J； 銅めっき鋼板（板厚：1.0mm、Cu：30g/m<sup>2</sup>）
- 15 板K； アルミニウム板 JIS 5052（Al－Mg合金系）（板厚：  
1.0mm）
- 板L； 溶融スズ－亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Sn：60g/m<sup>2</sup>  
、Zn：10質量%）
- 板M； 溶融亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Al：50g/m<sup>2</sup>）
- 20 板N； ターンめっき鋼板（板厚：1.0mm、Pb：40g/m<sup>2</sup>、Sn：  
10質量%）

エポキシ樹脂（a）～（c）

(a) ビスフェノール型エポキシ樹脂は、下記の方法で製造した。

エポキシ当量1950のビスフェノールA型エポキシ樹脂(a) 680 gにプロピレングリコールモノメチルエーテル132 gを添加し、ついでノニオン系乳化剤(“アデカブルロニックF68”) 84 gを添加し、均一溶液にした後、水56.49 gを徐々に添加して、3軸ミキサーを用いて、エポキシ当量4000、固形分濃度50質量%のエポキシ樹脂エマルジョンを得た。

(b) リン酸変性エポキシ樹脂は、下記の方法で製造した。

(b1) リン酸変性エポキシ樹脂のアミン中和物(アニオン型)

オルトリン酸85 gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル140 gを仕込み、エポキシ当量250のビスフェノールA型エポキシ樹脂425 gを徐々に添加し、80℃で2時間反応させた。反応終了後、50℃以下で、29質量%アンモニア水溶液150 gを徐々に添加し、さらに水1150 gを添加して、酸価35、固形分濃度25質量%のリン酸変性エポキシ樹脂のアミン中和物を得た。

15 (b2) リン酸変性エポキシ樹脂のノニオン乳化物

オルトリン酸95 gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル198 gを仕込み、エポキシ当量250のビスフェノールA型エポキシ樹脂396 gを徐々に添加し、80℃で2時間反応させた。反応終了後、80℃以下で、ノニオン系乳化剤(“アデカブルロニックF68”) 25 gを徐々に添加し、均一になった後さらに水264 gを添加して、酸価65、固形分濃度50質量%のリン酸変性エポキシ樹脂を得た。

(b3) リン酸変性エポキシ樹脂のアミン中和物(アニオン型)



オルトリン酸 85 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 140 g を仕込み、エポキシ当量 475 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 807 g を徐々に添加し、80℃で2時間反応させた。反応終了後、50℃以下で、29 質量%アンモニア水溶液 150 g を徐々に添加し、さらに水 2386 g を添加して、酸価 21、固形分濃度 25 質量%のリン酸変性エポキシ樹脂のアミン中和物 (アニオン型) を得た。

(c) 一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂は、下記の方法で製造した。

(c.1) エポキシ当量 1950 のビスフェノール型エポキシ樹脂 1950 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 876 g に溶解し、ついでジエタノールアミン 78.8 g を添加して、100℃で3時間反応させ、エポキシ当量 11600 の変性エポキシ樹脂エマルジョンを得た。

ついでノニオン系乳化剤 (“アデカブルロニック F 68”) 256 g を添加し、均一にした後、水 2553 g を徐々に添加して、3軸ミキサーを用いて、エポキシ当量 22500、固形分 40 重量%の一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂エマルジョンを得た。

(c.2) エポキシ当量 1950 のビスフェノール型エポキシ樹脂 1950 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 876 g に溶解し、ついで 2,2-ジメチロールプロピオン酸 100 g を添加し、均一にした後、触媒としてジメチルベンジルアミン 1 g を添加して、130℃で3時間反応させ、エポキシ当量が 12000 であることを確認した。ついで、ノニオン系乳化剤 (“アデカブルロニック F 68”) 513 g を添加し、均一にした後、水 2296 g を徐々に添加して、エポキシ当量 22300、固形分濃度 40 質量%の一級水酸基を有する変

性エポキシ樹脂エマルジョンを得た。

- (c 3) エポキシ当量 950 のビスフェノール型エポキシ樹脂 950 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 380 g に溶解し、ついでジエタノールアミン 79 g を添加し、100℃で3時間反応させ、エポキシ当量が 5640 のエポキシポリオール樹脂エマルジョンを得た。ついで、ノニオン系乳化剤（“アデカブルロニック F 68”）127 g を添加し、均一にした後、水 1354 g を徐々に添加して、3軸ミキサーを用いて、エポキシ当量 11500、固形分濃度 40 質量% の一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂を得た。

グリコールウリル樹脂；

- 10 樹脂 A：“サイメル 1170”（完全ブチル化グリコールウリル樹脂、三井サイテック（株）製）

樹脂 B：“サイメル 1171”（メチル／エチル混合アルキル化グリコールウリル樹脂、三井サイテック（株）製）

- 15 樹脂 C：“サイメル 1172”（テトラメチロール化グリコールウリル樹脂、三井サイテック（株）製）

樹脂 D：“サイメル 1174”（完全メチル化グリコールウリル樹脂、三井サイテック（株）製）

アミノ樹脂

- 20 樹脂 E：“サイメル 1123”（メチル／エチル混合アルキル化ベンゾグアナミン樹脂、三井サイテック（株）製）

樹脂 F：“サイメル 106”（完全メチル化ベンゾグアナミン樹脂、三井サイテック（株）製）

樹脂G：“サイメル303”（完全メチル化メラミン樹脂、三井サイテック（株）製）

樹脂H：“サイメル370”（部分メチル化メラミン樹脂、三井サイテック（株）製）

5. ウレタン樹脂；

ウレタンA：“スーパーフレックス126”（エステル・エーテル系、アニオン性、第一工業製薬（株）製）

ウレタンB：“スーパーフレックス110”（エーテル系、アニオン性、第一工業製薬（株）製）

10. ウレタンC：“スーパーフレックス130”（エーテル系、アニオン性、第一工業製薬（株）製）

ウレタンD：“スーパーフレックス150”（エステル・エーテル系、アニオン性、第一工業製薬（株）製）

15. ウレタンE：“スーパーフレックス420”（カーボネート系、アニオン性、第一工業製薬（株）製）

ウレタンF：“スーパーフレックス700”（芳香族イソシアネート系、アニオン性、第一工業製薬（株）製）

ウレタンG：“スーパーフレックスE4000”（エーテル系、ノニオン性、第一工業製薬（株）製）

20. 金属化合物；

金属化合物Mg-P：リン酸マグネシウム

金属化合物Mg-H：水酸化マグネシウム

- 金属化合物Mg-N : 硝酸マグネシウム
- 金属化合物Mg-B : ホウ酸マグネシウム
- 金属化合物Mn-C : 炭酸マンガン
- 金属化合物Mn-P : リン酸マンガン
- 5 金属化合物Al-H : 水酸化アルミニウム
- 金属化合物Al-A : 酢酸アルミニウム
- 金属化合物Al-F : フッ化アルミニウム
- 金属化合物Zn-N : 硝酸亜鉛
- 金属化合物Zn-C : 炭酸亜鉛
- 10 金属化合物Co-N : 硝酸コバルト
- 金属化合物Ti-N : 硝酸チタン
- 金属化合物Sn-N : 硝酸スズ
- 金属化合物Ni-N : 硝酸ニッケル
- 金属化合物Ni-H : 水酸化ニッケル
- 15 金属化合物Fe-N : 硝酸鉄
- 金属化合物Zr-H : 水酸化ジルコニウム
- 金属化合物Sr-N : 硝酸ストロンチウム
- 金属化合物Sr-C : 炭酸ストロンチウム
- 金属化合物Y-N : 硝酸イットリウム
- 20 金属化合物Cu-N : 硝酸銅
- 金属化合物Ca-N : 硝酸カルシウム
- 金属化合物V-N : 硝酸バナジウム

金属化合物Ba-N: 硝酸バリウム

金属化合物Na-V: バナジン酸ナトリウム

金属化合物Na-Mo: モリブデン酸ナトリウム

金属化合物K-B: ホウ酸カリウム

5. 撥水剤:

撥水剤A: “アフロン-XAD911” (フッ素樹脂エマルジョン、旭硝子  
フルオロポリマーズ (株) 製)

撥水剤B: “アフロン-QAD938” (フッ素樹脂エマルジョン、旭硝子  
フルオロポリマーズ (株) 製)

10. 撥水剤C: “Hydrocer 6099” (ポリエチレン外殻被覆フッ素樹脂エマル  
ジョン、シャムロック (株) 製)

撥水剤D: “HYTEC 9017” (ポリエチレンワックスエマルジョン、東邦  
化学 (株) 製)

各試験片について下記の特性 (SST環境での平板部耐食性およびクロスカッ

15. ト部密着性、CCT環境での加工部耐食性、耐食性試験後導電性、上塗り塗装密  
着性、耐指紋性) を下記の試験方法に従って評価した。

(SST環境での平板部耐食性)

試験片を70mm×150mmの大きさに剪断後、端面部をシールし、塩水噴

霧試験 (JIS Z 2371) を行い、各試験片表面の面積の5%に錆が発生す

20. るまでに要する時間を下記の評価基準に従って評価した。

◎: 120時間以上

○: 96時間以上 120時間未満

△； 72時間以上 96時間未満

×； 72時間未満

(SST環境でのクロスカット部密着性；湿潤密着性)

加工材；試験片を50mm×150mmの大きさに剪断後、凹部が表面となる

5 ように、エリクセン9mm張り出しを行なう。

上記加工材の平面部に地鉄に到達するクロスカット傷をカッターナイフでつけたときの有機皮膜の傷跡からの平均剥離幅（片側）で評価した。

◎； 0mm

○； 0mm超 1mm以下

10 △； 1mm超 2mm以下

×； 2mm超

(CCT環境での加工部耐食性)

CCT条件としてSST8時間－休止16時間を1サイクルとして、上記加工材の各部位に錆が発生するまでのサイクル数で評価した。

15 ◎； 4サイクル以上

○； 3サイクル

△； 2サイクル

×； 1サイクル以下

(耐食性試験後導電性)

20 上記CCT試験2サイクル後における平面部での表面電気抵抗を表面電気抵抗

計（三菱化学（株）製、“ロレスタGP”）を用い、ESPプローブにて測定後、下記基準で評価した。

- ; 1 mΩ以下  
△; 1 mΩ超 10 mΩ以下  
×; 10 mΩ超

(上塗り塗装密着性)

- 5 J I S K 5400に準拠して、メラミン/アルキッド系樹脂（“オルガセレクト120ホワイト”、日本ペイント（株）製）を、膜厚20 μmになるようにバーコート塗装し、135℃で15分間焼付けした後、各試験片上の有機皮膜を貫通して金属板素地に達する切り傷をカッターナイフで1mm間隔で基盤目状に付け、この基盤目の上に“セロテープ”を貼り、剥がした後の皮膜の付着状態
- 10 を目視により観察し、下記の評価基準に従って評価した。

- ◎; 皮膜残存率100%  
○; 皮膜残存率95%以上 100%未満  
△; 皮膜残存率85%以上 95%未満  
×; 皮膜残存率65%以上 85%未満  
15 ××; 皮膜残存率65%未満

(耐指紋性)

- 各試験片に白色ワセリンを塗布する前後の色調（L値、a値、b値）の変化を分光式色差計（“SQ2000”、日本電色（株）製）を用いて測定し、下記式（1）で示すΔEを用いて、下記の評価基準に従って評価した。

- 20 ◎; ΔE1以下  
○; ΔE1超 2以下  
△; ΔE2超 3以下

×; ΔE 3 超

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

(1)



表 1

金 属 板		有 機 皮 膜																
		ビスフェ ノール型 エポキシ 樹脂 (a)		リン酸変性エポキシ樹脂 (b)				一級水酸基を有す るエポキシ樹脂 (c)			乳化剤		グリコー ルウリル 樹脂		アミノ樹 脂		ウレタン 樹脂	
				エポ キシ 当量	P-OH 基 量	樹脂 bの 種類	質量 部	エポ キシ 当量	樹脂 cの 種類	質量 部			種 類	質量 部	種 類	種 類	質量 部	
1	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
2	B	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
3	C	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
4	D	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
5	E	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
6	F	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
7	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
8	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
9	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
10	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
11	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
12	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
13	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
14	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
15	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
16	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
17	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
18	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
19	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
20	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
21	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
22	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
23	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボル	C	9	—	0	C	11		
24	A	10	300	500	b1	4	2000	c1	48	ノボル	C	9	—	0	C	11		
25	A	30	300	500	b1	4	2000	c1	28	ノボル	C	9	—	0	C	11		

発 明 例

発 明 例

表 2

在炉時間20秒後の到達温度℃

有機機皮膜

金属化合物

Mg化合物		Mn化合物		Al化合物		Zn化合物		その他の金属化合物				種類	質量部	撥水剤	膜厚 μm
種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部				

180

発明例

1	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
2	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
3	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
4	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
5	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
6	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
7	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	—	0	Sn-N	2.5	—	0	C	8	1
8	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	—	0	Ni-N	1.5	Sr-N	1.0	C	8	1
9	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	—	0	Fe-N	1.5	—	0	C	8	1
10	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	—	0	Y-N	1.5	—	0	C	8	1
11	Mg-H	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	—	0	Cu-N	1.5	—	0	C	8	1
12	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	—	0	Ca-N	1.5	—	0	C	8	1
13	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	—	0	V-N	1.5	—	0	C	8	1
14	Mg-H	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	—	0	Ba-N	1.5	—	0	C	8	1
15	Mg-P	2.5	—	0	Al-A	2.5	Zn-C	5.0	—	0	—	0	C	8	1
16	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	—	0	Zn-C	5.0	—	0	—	0	C	8	1
17	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	Zn-C	2.4	Co-N	0.1	—	0	C	8	1
18	Mg-P	10.6	—	0	Al-H	2.5	Zn-C	2.4	Ti-N	2.5	—	0	C	8	1
19	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	Zn-C	2.4	Sr-N	0.1	—	0	C	8	1
20	—	0	Mn-P	2.5	—	0	—	0	Ni-H	5.0	Sr-C	2.5	C	8	1
21	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	5.0	—	0	—	0	—	0	C	8	1
22	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-C	2.5	—	0	—	0	C	8	1
23	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	Zn-C	2.5	—	0	—	0	C	8	1
24	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
25	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-H	2.5	Zn-C	2.5	—	0	—	0	C	8	1

発 明 例

表 3

発 明 例	金 属 板	有 機 皮 膜																
		ビスフェノール型 エポキシ 樹脂 (a)		リン酸変性エポキシ樹脂 (b)					一級水酸基を有す るエポキシ樹脂 (c)			乳化剤	グリコール 樹脂		アミノ脂		ウレタン 樹脂	
				エポ キシ 当量	P-OH 基当 量	樹脂 bの 種類	質量 部	エポ キシ 当量	樹脂 cの 種類	質量 部	種類		質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類
26	A	0	500	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
27	A	0	850	150	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
28	A	0	150	850	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
29	A	0	300	500	b2	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
30	A	0	300	500	b3	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
31	A	0	300	500	b1	4	500	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
32	A	0	300	500	b1	4	5000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
33	A	58	300	500	b1	4	—	—	0	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
34	A	0	300	500	b1	4	2000	c2	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
35	A	0	300	500	b1	4	2000	c3	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
36	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	7メチル	C	9	—	0	C	11		
37	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
38	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	7メチル	C	9	—	0	C	11		
39	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	A	9	—	0	C	11		
40	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	B	9	—	0	C	11		
41	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	D	9	—	0	C	11		
42	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	G	5	C	6		
43	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	H	5	C	6		
44	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	A	11		
45	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	B	11		
46	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	D	11		
47	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		
48	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ジメチル	C	9	—	0	C	11		

表 4

有機皮膜														在炉時間 20秒後の到達板温度 ℃
金属化合物														
Mg化合物		Mn化合物		Al化合物		Zn化合物		その他の金属化合物				撥水剤		膜厚 μm
種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	
26	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	180
27	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
28	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
29	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
30	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
31	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
32	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
33	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
34	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
35	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
36	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
37	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
38	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
39	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
40	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
41	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
42	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
43	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
44	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
45	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
46	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	C	8	1
47	Mg-P	4.5	Mn-C	4.5	Al-H	4.5	Zn-N	4.5	—	0	—	—	0	1
48	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	A	8	1

発明例

発明例

表 5

有 機 皮 膜																	
金 属 板	ビスフェノール型 エポキシ 樹脂 (a)		リン酸変性エポキシ樹脂 (b)				一級水酸基を有す るエポキシ樹脂 (c)			乳化剤	グリコールウケル 樹脂		アミノ樹 脂		ウレタン 樹脂		
	質量部		エポ キシ 当量	P-OH 基当 量	樹脂 bの 種類	質量 部	エポ キシ 当量	樹脂 cの 種類	質量 部		種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類
発 明 例	49 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	50 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	51 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	52 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	53 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	54 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	55 A	0	300	500	b 2	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	56 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	57 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	58 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	59 A	0	300	500	b 1	9	2000	c 1	63	/エフ	C	10	—	0	—	0	
	60 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	61 A	0	300	1300	b 1	4	3000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	62 A	0	300	500	b 1	4	6000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	63 G	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	64 H	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	65 I	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	66 J	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	67 K	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	68 L	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	69 M	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	70 N	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	71 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	72 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	
	73 A	0	300	500	b 1	4	2000	c 1	58	/エフ	C	9	—	0	C	11	

表 6

有 機 皮 膜															在炉時間 20秒後の到達温度 ℃
金 属 化 合 物															
Mg化合物		Mn化合物		Al化合物		Zn化合物		その他の金属化合物			撥水剤		膜厚 μm		
種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類		質量部	
発 明 例	49	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	8	1
	50	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	8	1
	51	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	A+D	4+4
	52	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	B+D	4+4
	53	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C+D	4+4
	54	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	55	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	56	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	57	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	58	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	59	Mg-P	4.5	Mn-C	4.5	Al-H	4.5	Zn-N	4.5	—	0	—	0	—	0
	60	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	61	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	62	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	63	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	64	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	65	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	66	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	67	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	68	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	69	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	70	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8
	71	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	0.5	Zn-C	2.5	Na-V	0	—	0	C	8
	72	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	0.5	Zn-C	2.5	Na-Mo	0	—	0	C	8
	73	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	0.5	Zn-C	2.5	K-B	0	—	0	C	8

表 7

		有 機 皮 膜																									
		金 属 板		リン酸変性エポキシ樹脂 (b)														一級水酸基を有する エポキシ樹脂 (c)		乳化剤		グリコ- ル樹脂		アミノ樹 脂		ウレタン 樹脂	
ビスフェ ノール型 エポキシ 樹脂 (a)		質量部	エポ キシ 当量	P-OH 基当 量	樹脂 bの 種類	質量 部	エポ キシ 当量	樹脂 cの 種類	質量 部							種類	質量 部	種類	質量 部								
発 明 例	74	A	60	0	0	—	0	0	—	0	/エチ						C	18	—	0	C	12					
	75	A	0	300	500	b3	6	2000	c1	60	/エチ						C	11	—	0	C	13					
	76	A	0	300	500	b1	6	2000	c3	60	/エチ						C	11	—	0	C	13					
	77	A	48	300	500	b1	12	0	—	0	/エチ						C	18	—	0	C	12					
	78	A	13	0	0	—	0	2000	c1	53	/エチ						C	11	—	0	C	13					
	79	A	6	300	500	b1	12	2000	c1	42	/エチ						C	18	—	0	C	12					
	80	A	0	0	0	—	0	2000	c1	60	/エチ						C	18	—	0	C	12					
	81	A	0	300	500	b1	60	0	—	0	—						C	18	—	0	C	12					
	82	A	0	300	500	b1	6	2000	c1	60	/エチ						C	11	—	0	C	13					
	83	A	0	300	500	b1	6	2000	c1	60	/エチ						C	11	—	0	C	13					
比 較 例	84	A	53	300	500	b1	13	0	—	0	/エチ						C	11	—	0	C	13					
	85	A	53	300	500	b1	13	0	—	0	/エチ						C	11	—	0	C	13					
	86	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						C	9	—	0	E	11					
	87	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						C	9	—	0	F	11					
	88	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						C	9	—	0	G	11					
	89	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						C	9	—	0	C	11					
	90	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						C	9	—	0	C	11					
	1	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						—	0	E	9	C	11					
	2	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						—	0	F	9	C	11					
	3	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						—	0	G	9	C	11					
4	A	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	/エチ						—	0	H	9	C	11						

表 8

有機機皮膜																在炉時 間20 秒後の 到達板 温度 ℃
金属化合物																
Mg化合物		Mn化合物		Al化合物		Zn化合物		その他の金属化合物				撥水剤		膜厚		
種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	μm		
74	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	180	
75	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1	
76	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1	
77	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1	
78	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1	
79	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1	
80	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1	
81	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1	
82	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	160	
83	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	220	
84	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	160	
85	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	220	
86	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	160	
87	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	220	
88	Mg-N	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	180	
89	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-F	5	—	0	—	0	—	0	C	8	1	
90	Mg-B	2.5	Mn-C	2.5	—	0	—	0	Zr-H	5	—	0	C	8	1	
発明例																
比較例	1	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
	2	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
	3	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1
	4	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-H	2.5	Zn-N	2.5	—	0	—	0	C	8	1

発 明 例



表 9

		SST / 平面部 耐食性	SST/クロ スカット 部密着性	CCT / 加工部 耐食性	耐食性 試験後 導電性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	1	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	○	○
	7	○	○	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	○	○
	12	○	○	○	○	○	○
	13	○	○	○	○	○	○
	14	○	○	○	○	○	○
	15	○	○	○	○	○	○
	16	○	○	○	○	○	○
	17	○	○	○	○	○	○
	18	○	○	○	○	○	○
	19	○	○	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	○	○
	21	○	○	○	○	○	○
	22	○	○	○	○	○	○
	23	○	○	○	○	○	○
	24	○	○	○	○	○	○
	25	○	○	○	○	○	○

表 10

		SST/ 平面部 耐食性	SST/クロ スカット 部密着性	CCT/ 加工部 耐食性	耐食性 試験後 導電性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	26	◎	◎	◎	○	◎	◎
	27	◎	◎	◎	○	◎	◎
	28	◎	◎	◎	○	◎	◎
	29	◎	◎	◎	○	◎	◎
	30	◎	◎	◎	○	◎	◎
	31	◎	◎	◎	○	◎	◎
	32	◎	◎	◎	○	◎	◎
	33	△	○	△	○	◎	◎
	34	◎	◎	○	○	◎	◎
	35	◎	◎	◎	○	◎	◎
	36	◎	◎	◎	○	◎	◎
	37	◎	◎	◎	○	◎	◎
	38	◎	◎	◎	○	◎	◎
	39	◎	◎	◎	○	◎	◎
	40	◎	◎	◎	○	◎	◎
	41	◎	◎	◎	○	◎	◎
	42	○	○	○	○	◎	◎
	43	○	○	○	○	◎	◎
	44	○	○	○	○	◎	◎
	45	○	○	○	○	◎	◎
	46	○	○	○	○	◎	◎
	47	○	○	○	○	◎	◎
	48	○	○	○	○	◎	◎

表 11

		SST/ 平面部 耐食性	SST/クロ スカット 部密着性	CCT/ 加工部 耐食性	耐食性 試験後 導電性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	49	◎	◎	◎	○	◎	○
	50	◎	◎	◎	○	◎	◎
	51	◎	◎	◎	○	○	◎
	52	◎	◎	◎	○	◎	◎
	53	◎	◎	◎	○	◎	◎
	54	◎	◎	◎	○	◎	◎
	55	◎	◎	◎	○	◎	◎
	56	◎	◎	◎	○	◎	◎
	57	◎	◎	◎	○	◎	◎
	58	◎	◎	◎	○	◎	◎
	59	◎	◎	◎	○	◎	◎
	60	◎	◎	◎	○	◎	◎
	61	◎	◎	◎	○	◎	◎
	62	◎	◎	◎	○	◎	◎
	63	△	△	○	△	◎	◎
	64	△	△	○	△	◎	◎
	65	◎	◎	○	○	◎	◎
	66	○	○	○	△	◎	◎
	67	◎	◎	○	△	◎	◎
	68	◎	◎	○	△	◎	◎
	69	○	○	○	△	◎	◎
	70	◎	◎	◎	○	◎	◎
	71	◎	◎	◎	○	◎	◎
	72	◎	◎	◎	○	◎	◎
	73	◎	◎	◎	○	◎	◎

表 12

		SST/ 平面部 耐食性	SST/クロ スカット 部密着性	CCT/ 加工部 耐食性	耐食性 試験後 導電性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	74	○	○	○	○	○	○
	75	○	○	○	○	○	○
	76	○	○	○	○	○	○
	77	○	○	○	○	○	○
	78	△	△	△	△	○	○
	79	○	○	○	○	○	○
	80	△	△	△	△	○	○
	81	○	○	○	○	○	○
	82	○	○	○	○	△	△
	83	○	○	○	○	○	○
	84	○	○	○	○	○	○
	85	○	○	○	○	○	○
	86	○	○	○	○	○	○
	87	○	○	○	○	○	○
	88	○	○	○	○	○	○
	89	○	○	○	○	○	○
	90	○	○	○	○	○	○
比 較 例	1	×	×	×	○	△	○
	2	×	×	×	○	△	○
	3	×	×	×	○	△	○
	4	×	×	×	○	△	○

[発明例91～165、比較例5～10]

前記エポキシ樹脂(a)～(c)、グリコールウリル樹脂A～D、ベンゾグアナミン樹脂E～Fとメラミン樹脂G～H(以上2樹脂をアミノ樹脂と称する)、ウレタン樹脂A～G、および撥水剤A～Dと下記金属化合物23種を表13  
5 ～20に記載した割合(全固形分100質量部に対する割合)で、水に添加し、常温で攪拌混合して水性表面処理剤を調製した。得られた表面処理剤を、下記金属板A～Nに、ロールコート塗装した。20秒で金属板温度が180℃となるように加熱して、膜厚が0.3～5μmの有機皮膜を形成させ、試験片を作製した。試験片の有機皮膜の特性を表21～24に示した。

10 金属化合物:

金属化合物Mg-P: リン酸マグネシウム

金属化合物Mg-A: 酢酸マグネシウム

金属化合物Mg-S: 硫酸マグネシウム

金属化合物Mn-C: 炭酸マンガン

15 金属化合物Mn-P: リン酸マンガン

金属化合物Mn-A: 酢酸マンガン

金属化合物Al-P: リン酸アルミニウム

金属化合物Al-A: 酢酸アルミニウム

金属化合物Zn-P: リン酸亜鉛

20 金属化合物Zn-A: 酢酸亜鉛

金属化合物Zn-C: 炭酸亜鉛

金属化合物Sn-P: リン酸スズ

金属化合物  $\text{Sn}-\text{S}$  : 硫酸スズ

金属化合物  $\text{Fe}-\text{S}$  : 硫酸鉄

金属化合物  $\text{V}-\text{S}$  : 硫酸バナジウム

金属化合物  $\text{Ba}-\text{P}$  : リン酸バリウム

5 金属化合物  $\text{Ba}-\text{S}$  : 硫酸バリウム

金属化合物  $\text{Co}-\text{P}$  : リン酸コバルト

金属化合物  $\text{Co}-\text{C}$  : 炭酸コバルト

金属化合物  $\text{Co}-\text{A}$  : 酢酸コバルト

金属化合物  $\text{Na}-\text{V}$  : バナジン酸ナトリウム

10 金属化合物  $\text{Na}-\text{Mo}$  : モリブデン酸ナトリウム

金属化合物  $\text{K}-\text{B}$  : ホウ酸カリウム

各試験片について下記の特性（SST環境での平板部耐食性およびクロスカット部密着性、CCT環境での加工部耐食性、耐食性試験後導電性、上塗り塗装密着性、耐指紋性）を前記の試験方法に従って評価した。

表 13

有機皮膜																	在炉時 間20 秒後の 到達板 温度 ℃	
発 明 例	ビスフェノール型 エポキシ 樹脂 (a)		リン酸変性エポキシ樹脂 (b)				一級水酸基を有す るエポキシ樹脂 (c)			乳化剤	グリコー ルウリル 樹脂		アミノ樹 脂		ウレタン 樹脂		撥水剤	
	質量部		エポ キシ 当量	P-OH 基当 量	樹脂 bの 種類	質量 部	エポ キシ 当量	樹脂 cの 種類	質量 部		種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部
1	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
2	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
3	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
4	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
5	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
6	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
7	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
8	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
9	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
10	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
11	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
12	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
13	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
14	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
15	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
16	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
17	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
18	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
19	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
20	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
21	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
22	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
23	0		300	500	b1	4	2000	c1	58	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
24	0		300	500	b1	4	2000	c1	48	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8
25	0		300	500	b1	4	2000	c1	28	ノニ	C	9	—	0	C	11	C	8

表 14

金 属 板		中 間 層										有 機 皮 膜						
		金 属 化 合 物										樹 脂	膜 厚	金 属	膜 厚 μm			
		Mg化合物		Mn化合物		Al化合物		Zn化合物		他の化合物								
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部					
発 明 例	1	A	—	0	—	0	—	—	0	—	0	Co-A	10	90	150	Co	1.5	
	2	B	—	0	—	0	Al-A	10	—	0	—	—	0	90	150	Al	1.5	
	3	C	—	0	—	0	Al-A	10	—	0	—	—	0	90	150	Al	1.5	
	4	D	Mg-A	10	—	0	—	—	0	—	0	—	—	0	90	150	Mg	1.5
	5	E	—	0	Mn-A	10	—	—	0	—	0	—	—	0	90	150	Mn	1.5
	6	F	—	0	—	0	—	—	0	Zn-A	10	—	—	0	90	150	Zn	1.5
	7	A	—	0	—	0	—	—	0	—	0	Fe-S	10	90	150	Fe	1.5	
	8	A	—	0	—	0	—	—	0	—	0	Sn-S	10	90	150	Sn	1.5	
	9	A	Mg-S	10	—	0	—	—	0	—	0	—	—	0	90	150	Mg	1.5
	10	A	—	0	—	0	—	—	0	—	0	V-S	10	90	150	V	1.5	
	11	A	—	0	—	0	—	—	0	—	0	Bs-S	10	90	150	Ba	1.5	
	12	A	—	0	Mn-P	5	—	—	0	Zn-P	5	—	—	0	90	150	Mn, Zn	1.5
	13	A	Mg-P	7	—	0	Al-P	3	—	—	0	—	—	0	90	150	Mg, Al	1.5
	14	A	—	0	Mn-P	8	—	—	0	—	0	Co-P	2	90	150	Mn, Co	1.5	
	15	A	—	0	—	0	Al-P	7	—	—	0	Ba-P	3	90	150	Al, Ba	1.5	
	16	A	Mg-P	7	—	0	—	—	0	—	0	Co-P	3	90	150	Mg, Co	1.5	
	17	A	—	0	Mn-C	10	—	—	0	—	0	—	—	0	90	150	Mn	1.5
	18	A	—	0	—	0	—	—	0	—	0	Co-C	10	90	150	Co	1.5	
	19	A	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-P	2.5	Zn-P	2.5	—	—	0	90	150	Mg, Mn, Al, Zn	1.5	
	20	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	—	0	—	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	21	A	—	0	—	0	Al-P	5	Zn-P	3	—	Sn-P	2	90	150	Al, Zn, Sn	1.5	
	22	A	Mg-P	5	Mn-P	3	—	—	0	—	0	Sn-P	2	90	150	Mg, Mn, Sn	1.5	
	23	A	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-P	2.5	Zn-P	2.5	—	—	0	90	30	Mg, Mn, Al, Zn	1.5	
	24	A	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-P	2.5	Zn-P	2.5	—	—	0	90	50	Mg, Mn, Al, Zn	1.5	
	25	A	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-P	2.5	Zn-P	2.5	—	—	0	90	100	Mg, Mn, Al, Zn	1.5	



表 15

有 機 皮 膜														在 炉 時 間 20 秒 後 の 到 達 板 温 度 ℃																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
発 明 例	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	ビスフェノール型 エポキシ 樹脂 (a)		リン酸変性エポキシ樹脂 (b)		一級水酸基を有す るエポキシ樹脂 (c)		乳 化 剤		グリコール 樹脂		アミノ樹 脂		ウレタン 樹脂		撥水剤																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
																								質量部	質量部	エポキシ当量	P-OH 基当量	樹脂bの 種類	質量部	エポキシ当量	樹脂cの 種類	質量部	種類	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							

表 16

発 明 例	中間層														有機皮膜	
	金属板		金属化合物										樹脂	膜厚 nm	金属	膜厚 μm
			Mg化合物		Mn化合物		Al化合物		Zn化合物		他の化合物					
											種類	質量部				
26	A	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-P	2.5	Zn-P	2.5	-	0	90	200	Mg, Mn, Al, Zn	1.5	
27	A	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-P	2.5	Zn-P	2.5	-	0	90	500	Mg, Mn, Al, Zn	1.5	
28	A	Mg-P	2.5	Mn-P	2.5	Al-P	2.5	Zn-P	2.5	-	0	90	1000	Mg, Mn, Al, Zn	1.5	
29	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	0.3	
30	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	0.5	
31	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	3	
32	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	5	
33	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
34	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
35	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
36	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
37	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
38	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
39	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
40	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
41	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
42	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
43	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
44	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
45	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
46	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	
47	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Sn	1.5	
48	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	-	0	-	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5	

発 明 例

表 17

有機皮膜																在炉時間 20秒後の 到達温度 ℃	
ビスフェ ノール型 エポキシ 樹脂 (a)	リン酸変性エポキシ樹脂 (b)				一級水酸基を有す るエポキシ樹脂 (c)			乳化剤	グリコール 樹脂		アミノ脂		ウレタン 樹脂		撥水剤		
	エポ キシ 当量	P-OH 基当 量	樹脂 bの 種類	質量 部	エポ キシ 当量	樹脂 cの 種類	質量 部		種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	
49	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	G	5	C	6	C	8
50	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	H	5	C	6	C	8
51	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	A	6	C	8
52	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	B	6	C	8
53	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	D	6	C	8
54	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	6	C	8
55	0	300	500	b2	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	6	C	8
56	0	300	500	b3	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
57	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
58	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	A+D	4+4
59	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	B+D	4+4
60	0	300	500	b1	9	2000	c1	63	ノイ	C	10	—	0	—	0	C+D	4+4
61	0	300	1300	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C+D	4+4
62	0	300	500	b1	4	3000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C+D	4+4
63	0	300	500	b1	4	6000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C+D	4+4
64	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C+D	4+4
65	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
66	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
67	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
68	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
69	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
70	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
71	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8
72	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノイ	C	9	—	0	C	11	C	8

発 明 例

表 18

		中間層										有機皮膜				
		金屬化合物										樹脂	膜厚	金屬	膜厚 μm	
		Mg化合物		Mn化合物		Al化合物		Zn化合物		他の化合物						
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部					
發明例	49	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	30	Mg, Mn, Al	1.5
	50	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	50	Mg, Mn, Al	1.5
	51	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	100	Mg, Mn, Al	1.5
	52	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	200	Mg, Mn, Al	1.5
	53	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	500	Mg, Mn, Al	1.5
	54	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	1000	Mg, Mn, Al	1.5
	55	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	56	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	57	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	58	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	59	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	60	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	61	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	62	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	63	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
	64	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
65	G	—	0	—	0	—	0	—	0	Co-A	10	90	150	Co	1.5	
66	H	—	0	—	0	Al-A	10	—	0	—	0	90	150	Al	1.5	
67	I	—	0	—	0	Al-A	10	—	0	—	0	90	150	Al	1.5	
68	J	—	0	—	0	Al-A	10	—	0	—	0	90	150	Al	1.5	
69	K	Mg-A	10	—	0	—	0	—	0	—	0	90	150	Mg	1.5	
70	L	Mg-A	10	—	0	—	0	—	0	—	0	90	150	Mg	1.5	
71	M	Mg-A	10	—	0	—	0	—	0	—	0	90	150	Mg	1.5	
72	N	Mg-A	10	Mn-A	10	—	0	—	0	—	0	90	150	Mn	1.5	

表 19

有機皮膜																在炉時間20秒後の到達板温度℃			
発明例	ビスフェノールエポキシ樹脂 (a)		リン酸変性エポキシ樹脂 (b)				一般水酸基を有するエポキシ樹脂 (c)			乳化剤		グリコール樹脂		アミノ脂		ウレタン樹脂		撥水剤	
	質量部	エポキシ当量	P-OH基当量	樹脂bの種類	質量部	エポキシ当量	樹脂cの種類	質量部	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類
73	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボリ	C	9	—	0	C	11	C	8	180	
74	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボリ	C	9	—	0	C	11	C	8		
75	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボリ	C	9	—	0	C	11	C	8		
1	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボリ	C	9	—	0	C	11	C+D	4+4		
2	0	—	—	—	0	—	—	0	—	—	0	—	0	—	0	—	0		
3	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボリ	—	0	E	9	C	11	C	8		
4	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボリ	—	0	F	9	C	11	C	8		
5	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボリ	—	0	G	9	C	11	C	8		
6	0	300	500	b1	4	2000	c1	58	ノボリ	—	0	H	9	C	11	C	8		
比較例																			

表 20

発 明 例	金属板	中間層											有 機 皮 膜		
		金 属 化 合 物										樹脂	膜厚	金 属	膜厚 μm
		Mg化合物		Mn化合物		Al化合物		Zn化合物		他の化合物		質量 部			
		種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部				
73	A	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-P	0.5	Zn-C	2.5	Na-V	2.0	90	150	Mg, Mn, Al, Na	1.5
74	A	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-P	0.5	Zn-C	2.5	Na-Mo	2.0	90	150	Mg, Mn, Al, Na	1.5
75	A	Mg-P	2.5	Mn-C	2.5	Al-P	0.5	Zn-C	2.5	K-B	2.0	90	150	Mg, Mn, Al, K	1.5
1	A	—	0	—	0	—	0	—	0	—	0	0	0	—	1.5
2	A	Mg-P	50	Mn-P	30	Al-P	20	—	0	—	0	0	150	Mg, Mn, Al	1.5
3	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
4	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
5	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5
6	A	Mg-P	5	Mn-P	3	Al-P	2	—	0	—	0	90	150	Mg, Mn, Al	1.5

表 21

		SST/ 平面部 耐食性	SST/クロ スカット 部密着性	CCT/ 加工部 耐食性	耐食性 試験後 導電性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	1	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	○	○
	7	○	○	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	○	○
	12	○	○	○	○	○	○
	13	○	○	○	○	○	○
	14	○	○	○	○	○	○
	15	○	○	○	○	○	○
	16	○	○	○	○	○	○
	17	○	○	○	○	○	○
	18	○	○	○	○	○	○
	19	○	○	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	○	○
	21	○	○	○	○	○	○
	22	○	○	○	○	○	○
	23	○	○	○	○	○	○
	24	○	○	○	○	○	○
	25	○	○	○	○	○	○

表 22

		SST/ 平面部 耐食性	SST/クロ スカット 部密着性	CCT/ 加工部 耐食性	耐食性 試験後 導電性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	26	◎	◎	◎	○	◎	◎
	27	◎	◎	◎	○	◎	◎
	28	◎	◎	◎	○	◎	◎
	29	△	△	△	○	◎	◎
	30	△	△	△	○	◎	◎
	31	◎	◎	◎	○	◎	◎
	32	◎	◎	◎	△	◎	◎
	33	○	○	○	○	◎	◎
	34	○	○	○	○	◎	◎
	35	○	○	○	○	◎	◎
	36	○	○	○	○	◎	◎
	37	○	○	○	○	◎	◎
	38	○	○	○	○	◎	◎
	39	○	○	○	○	◎	◎
	40	○	○	△	○	◎	◎
	41	○	○	○	○	◎	◎
	42	○	○	○	○	◎	◎
	43	○	○	○	△	◎	◎
	44	○	○	○	○	◎	◎
	45	○	○	○	△	◎	◎
	46	○	○	○	○	◎	◎
	47	○	○	○	○	◎	◎
	48	○	○	○	○	◎	◎



表 23

		SST/ 平面部 耐食性	SST/クロ スカット 部密着性	CCT/ 加工部 耐食性	耐食性 試験後 導電性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	49	○	○	○	○	◎	○
	50	○	○	○	○	◎	◎
	51	○	○	○	○	◎	◎
	52	○	○	○	○	◎	◎
	53	○	○	○	○	◎	◎
	54	○	○	○	○	◎	◎
	55	○	○	○	○	◎	◎
	56	○	○	○	○	◎	◎
	57	○	○	○	○	◎	◎
	58	○	○	○	○	◎	◎
	59	○	○	○	○	◎	◎
	60	○	○	△	○	◎	◎
	61	○	○	○	○	◎	◎
	62	○	○	○	○	◎	◎
	63	○	○	○	○	◎	◎
	64	○	○	○	○	◎	◎
	65	△	△	△	△	◎	◎
	66	◎	◎	○	○	◎	◎
	67	◎	◎	○	○	◎	◎
	68	○	○	△	△	◎	◎
	69	◎	◎	○	△	◎	◎
	70	◎	◎	○	△	◎	◎
	71	○	◎	△	△	◎	◎
	72	○	○	△	△	◎	◎

表 24

		SST/ 平面部 耐食性	SST/クロ スカット 部密着性	CCT/ 加工部 耐食性	耐食性 試験後 導電性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	73	◎	◎	◎	○	◎	◎
	74	◎	◎	◎	○	◎	◎
	75	◎	◎	◎	○	◎	◎
比 較 例	1	×	×	×	○	◎	◎
	2	×	×	×	○	◎	◎
	3	×	×	×	○	△	◎
	4	×	×	×	○	△	◎
	5	×	×	×	○	△	◎
	6	×	×	×	○	△	◎

### 産業上の利用可能性

本発明の表面処理金属板はクロムを含有しない、いわゆるクロメートフリー処理金属板であり、特に耐食性と湿潤密着性が優れており、さらには導電性も優れているので、従来の自動車、家電、建材分野で使用されているクロメート処理鋼板に代替し得るものである。さらに、クロムを含有しないことから、容器関連、食器関連、屋内用建材に至るまでの広い用途に使用可能である。また、本発明の表面処理剤は、上記のクロメートフリー処理金属板を製造するのに極めて有効である。

## 請求の範囲

1. 金属板の少なくとも片面に、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物（ただしクロム化合物を除く）を含有する有機皮膜を有することを特徴とする表面処理金属板。

10

2. 金属板の少なくとも片面に、金属（ただしクロムを除く）を含有する中間層を有し、該中間層の上に、エポキシ樹脂およびグリコールウリル樹脂を含有する有機皮膜を有することを特徴とする表面処理金属板。

15

3. 金属板の少なくとも片面に、金属（ただしクロムを除く）を含有する中間層を有し、該中間層の上に、エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物（ただしクロム化合物を除く）を含有する有機皮膜を有することを特徴とする請求項2に記載の表面処理金属板。

20

4. 前記エポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂および一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1～2に記載の表面処理金属板。

5. 前記有機皮膜がビスフェノール型エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜である請求項1～2に記載の表面処理金属板。

6. 前記有機皮膜がビスフェノール型エポキシ樹脂、一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜である請求項1～2に記載の表面処理金属板。

5

7. 前記有機皮膜がリン酸変性エポキシ樹脂、一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜である請求項1～2に記載の表面処理金属板。

10

8. 前記有機皮膜がビスフェノール型エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂、一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物を含有する有機皮膜である請求項1～2に記載の表面処理金属板。

15

9. 前記金属化合物がMg、MnおよびAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含み、かつ前記金属化合物がリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキシ酸塩およびホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物である請求項1～2に記載の表面処理金属板。

20

10. 前記金属化合物として、さらに、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Cu、Ca、W、Mo、V、Ba、NaおよびKからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含み、かつリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキシ酸塩、ホウ酸塩、バナジン酸塩およ

びモリブデン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含む請求項 9 に記載の表面処理金属板。

11. 前記金属が Cu、Co、Fe、Mn、Sn、V、Mo、Mg、  
5 Ba、Al、W、Ca、Sr、Zr、Nb、Y、Ti、Ni、Na、K およ  
び Zn からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属である請求項 2 に記載の表面処理金属板。

12. 前記有機皮膜がさらに撥水剤を含有する請求項 1 ～ 2 に記載の表面処理  
10 金属板。

13. エポキシ樹脂、グリコールウリル樹脂および金属化合物（ただし Cr 化合物を除く）を含有することを特徴とする表面処理剤。

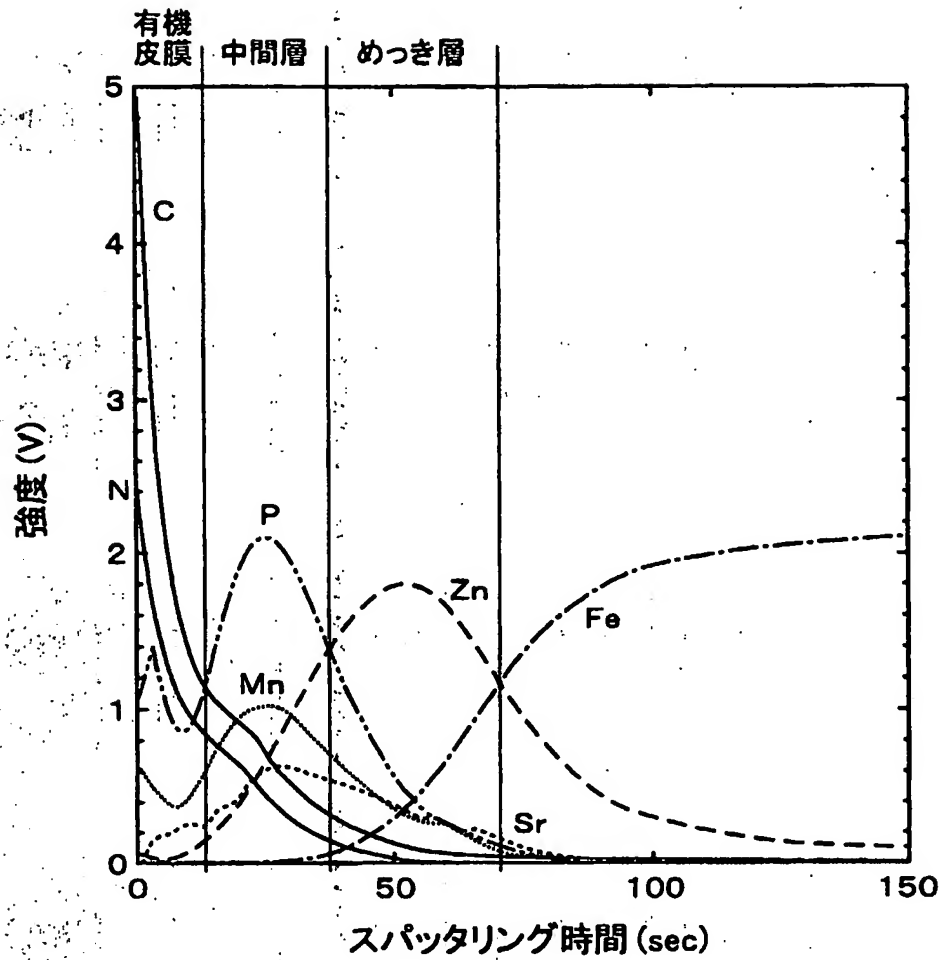
14. 前記エポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂および一級水酸基を有する変性エポキシ樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種を含有する請求項 13 に記載の表面処理剤。

15. 前記金属化合物が Mg、Mn および Al からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物であり、かつ前記金属化合物がリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキソ酸塩およびホウ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物である請求項 13 に記載の表面処理剤。

16. 前記金属化合物として、さらに、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Cu、Ca、W、Mo、V、Ba、NaおよびKからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含み、かつリン酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、フッ化物、オキソ酸塩、ホウ酸塩、バナジン酸塩およびモリブデン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含む請求項13に記載の表面処理剤。

17. 前記表面処理剤がさらに撥水剤を含有する請求項13に記載の表面処理剤。

18. 前記表面処理剤が金属板用である請求項13に記載の表面処理剤。

1/1  
FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. Cl.<sup>7</sup> C23C26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl.<sup>7</sup> C23C26/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2001-335955 A (NKK Corp.), 07 December, 2001 (07.12.01), (Family: none)	1-18
A	JP 2001-181574 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 February, 2003 (14.02.03)

Date of mailing of the international search report  
04 March, 2003 (04.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/11874

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 26/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 26/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P A	J P 2001-335955 A (日本鋼管株式会社) 2001. 12. 07 (ファミリーなし)	1-18
A	J P 2001-181574 A (関西ペイント株式会社) 2001. 07. 03 (ファミリーなし)	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 02. 03

国際調査報告の発送日

04.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424